

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-210129  
 (43)Date of publication of application : 02.08.1994

(51)Int.Cl.

B01D 53/34  
 B01D 53/34  
 B01D 53/34

(21)Application number : 05-007701  
 (22)Date of filing : 20.01.1993

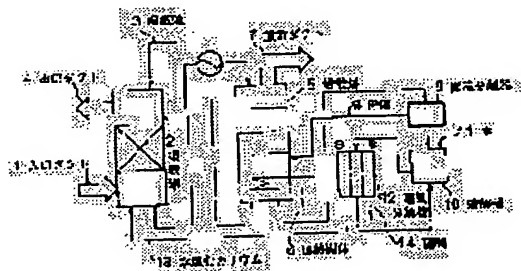
(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD  
 (72)Inventor : TANAKA YUJI  
 UGAWA NAOHIKO  
 OKINO SUSUMU  
 TAKASHINA TORU

#### (54) WASTE GAS TREATMENT

##### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To simultaneously remove both sulfur oxide and carbon dioxide by adding an amine based carbon dioxide absorbent as an accelerator to a liquid absorbent contg. potassium carbonate.

**CONSTITUTION:** Waste gas from an inlet duct 1 is brought into contact with potassium carbonate-contg. liquid 3 in an absorber 2. When an amine-based carbon dioxide absorbent, such as diethanolamine is added to the liquid absorbent, diethanolamine forms carbon dioxide and amine carbamate intermediates and further conversion reaction to bicarbonate takes place to regenerate amine. Then, the liquid absorbent which has absorbed carbon dioxide and sulfur oxide is sent to a shipper 5, where it is heated by a heating medium 6, such as steam. Then, carbon dioxide is stripped and discharged from a stripping duct 7 but potassium sulfate is kept at a concentration beyond solubility and separated by a solid-liquid separator 8. Further, after water 11 is added to the potassium sulfate separated in a potassium regeneration process, it is electrolyzed in an electrolyzer 12 and potassium hydroxide 13 is returned to the absorber 2.



#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.01.1998  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.01.2001  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**BEST AVAILABLE COPY**

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-210129

(43)公開日 平成6年(1994)8月2日

9/17

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

B01D 53/34

識別記号

125 C

ZAB

135 Z

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平5-7701  
 (22)出願日 平成5年(1993)1月20日

(71)出願人 000006208  
 三菱重工業株式会社  
 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号  
 (72)発明者 田中 裕士  
 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
 三菱重工業株式会社広島研究所内  
 (72)発明者 鶴川 直彦  
 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
 三菱重工業株式会社広島研究所内  
 (72)発明者 沖野 進  
 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
 三菱重工業株式会社広島研究所内  
 (74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

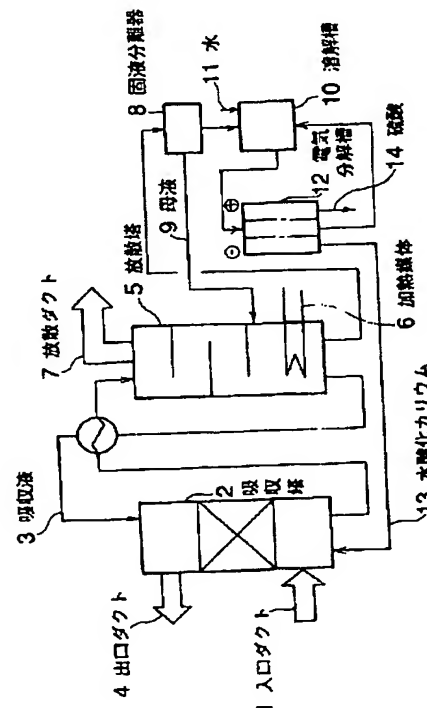
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排ガスの処理方法

(57)【要約】

【目的】 ボイラなどの排ガスから硫黄酸化物と二酸化炭素を同時に除去する方法に関する。

【構成】 炭酸カリウムを含有する吸収液により排ガスから硫黄酸化物と二酸化炭素を除去する吸収工程、吸収工程より抜き出した吸収液を加熱して二酸化炭素を放散する放散工程、放散工程より抜き出した吸収液から固体化した硫酸カリウムを分離する分離工程、分離工程で得られた硫酸カリウムよりカリウムを再生する再生工程および再生工程で得られる炭酸カリウムあるいは水酸化カリウム水溶液を吸収工程で再利用する工程からなる排ガスの処理方法において、炭酸カリウムを含有する吸収液にアミン系二酸化炭素吸収剤を添加する排ガスの処理方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭酸カリウムを含有する吸収液により排ガスから硫酸化物と二酸化炭素を除去する吸収工程、吸収工程より抜き出した吸収液を加熱して二酸化炭素を放散する放散工程、放散工程より抜き出した吸収液から固体化した硫酸カリウムを分離する分離工程、分離工程で得られた硫酸カリウムよりカリウムを再生する再生工程および再生工程で得られる炭酸カリウムあるいは水酸化カリウム水溶液を吸収工程で再利用する工程からなる排ガスの処理方法において、炭酸カリウムを含有する吸収液にアミン系二酸化炭素吸収剤を添加することを特徴とする排ガスの処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はボイラなどの排ガスから硫酸化物と二酸化炭素を同時に除去する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、懸念されている地球環境問題の中で、二酸化炭素の大量排出による地球温暖化と硫酸化物による酸性雨が大きな問題となっている。排ガス中の二酸化炭素を除去する技術に関しては、吸収剤を用いた圧力スイング吸着法（PSA）や、アミン系二酸化炭素吸収剤を用いた化学吸収法が提案されているが未だ研究段階である。一方、排ガスから硫酸化物を除去する技術としては、湿式の石灰石膏法が主流で実用化されている。

【0003】従来、排ガス中の二酸化炭素あるいは硫酸化物を除去する技術はそれぞれ単独の排ガスを対象とするものであった。硫酸化物と二酸化炭素の同時除去に関しては原理的にはアミン系二酸化炭素吸収剤を利用した化学吸収法でも可能であると考えられるが、この場合には硫酸化物の共存によりアミン系吸収剤が分解し、吸収剤の損失が大きいという問題を有する。さらに、炭酸カリウムを吸収剤として用いた場合でも原理的にはアミン系吸収剤と同様に硫酸化物と二酸化炭素の同時除去が可能であるが、二酸化炭素の吸収速度が遅いという問題を有する。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記したように、排ガス中の硫酸化物と二酸化炭素の同時除去方法に関して、アミン系吸収剤などの化学吸収法の場合、硫酸化物の共存による吸収剤の分解損失が大きいという問題を有し、炭酸カリウムを吸収剤として用いた場合は二酸化炭素の吸収速度が遅いという問題があった。

【0005】本発明は上記技術水準に鑑み、従来技術及び従来技術より考えられる方法の不具合を解消し得る排ガス中の硫酸化物と二酸化炭素の同時除去を可能とした方法を提供しようとするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記のような状況において、本発明者らは硫酸化物が共存しても安定な炭酸カリウムを吸収剤として用い、カリウムの損失を抑制するため、硫酸化物のカリウム塩を分離して、このカリウム塩よりカリウムを再生し、硫酸あるいは石膏を回収する方法において、二酸化炭素の吸収を促進させるため、炭酸カリウムを含有する吸収液に促進剤としてアミン系二酸化炭素吸収剤を添加する方法を見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

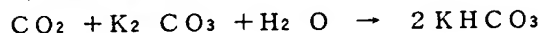
【0007】すなわち、本発明は、炭酸カリウムを含有する吸収液により排ガスから硫酸化物と二酸化炭素を除去する吸収工程、吸収工程より抜き出した吸収液を加熱して二酸化炭素を放散する放散工程、放散工程より抜き出した吸収液から固体化した硫酸カリウムを分離する分離工程、分離工程で得られた硫酸カリウムよりカリウムを再生する再生工程および再生工程で得られる炭酸カリウムあるいは水酸化カリウム水溶液を吸収工程で再利用する工程からなる排ガスの処理方法において、炭酸カリウムを含有する吸収液にアミン系二酸化炭素吸収剤を添加することを特徴とする排ガスの処理方法である。

【0008】本発明に使用されるアミン系二酸化炭素吸収剤としては、モノエタノールアミン、ジグリコールアミンのような1級アミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミンのような2級アミン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミンのような3級アミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、1, 8-P-メンテンジアミン、2-ピペリジンエタノールのようなヒンダードアミンなどがあげられる。

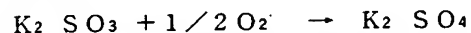
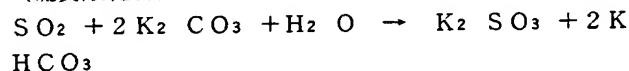
## 【0009】

【作用】図1に本発明の実施態様例を示し、この図を用いて本発明の作用を説明する。入口ダクト1から導かれた排ガス中の硫酸化物と二酸化炭素は吸収塔2で炭酸カリウムを含有する吸収液3と接触し、以下の反応によって吸収される。

(二酸化炭素)



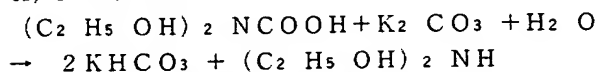
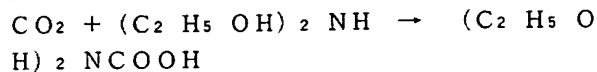
(硫酸化物)



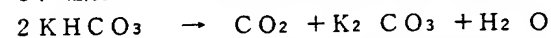
【0010】硫酸化物は炭酸カリウムにより吸収され、亜硫酸カリウムを生成し、さらに排ガス中の酸素により酸化されて硫酸カリウムを生成する。もし、排ガス中の酸素濃度が低いあるいは硫酸化物の濃度が高いなどの理由により、亜硫酸カリウムが十分に酸化されない場合は吸収液中に系外から空気あるいは酸素を供給して亜硫酸カリウムを酸化することもある。吸収処理された排ガスは出口ダクト4から排出される。

【0011】炭酸カリウムを含有する吸収液に、例えばアミン系二酸化炭素吸収剤の一種であるジエタノールア

ミンを添加した場合には、以下の反応式のごとくジエタノールアミンは二酸化炭素とアミンカルバミン酸塩中間体を生成し、さらにこの中間体から重炭酸塩への転換反応が起こりアミンが再生され、ジエタノールアミンは二酸化炭素の吸収促進剤として触媒的な作用を示す。



【0012】二酸化炭素と硫黄酸化物を吸収した吸収液は放散塔5に送られ、蒸気などの加熱媒体6により加熱される。加熱された吸収液から以下の反応式で二酸化炭素が放散され、放散ダクト7を通して排出される。しかし、硫酸カリウムは分圧をもたないため放散されない。



【0013】一方、この時、吸収液の硫酸カリウムはその溶解度以上の濃度に保たれるように運転され、吸収液中には硫酸カリウムの結晶が存在する。これは、図2に示すように硫酸カリウムの溶解度が、炭酸カリウムあるいは重炭酸カリウムの溶解度に比較して小さいことを巧みに利用したものである。

【0014】硫酸カリウムの結晶を含有した吸収液の一部は固液分離器8に導かれ、固体の硫酸カリウムが分離される。母液9は放散塔5へ戻される。

【0015】カリウム再生工程として電解法を用いた場合、分離された硫酸カリウムは溶解槽10で水11の添加により再溶解され、電気分解槽12の中間室へ供給さ

- |           |                               |
|-----------|-------------------------------|
| (1) 吸収塔   | 内径0.13m×高さ8.0m(有効接触部6.0m)     |
| (2) 放散塔   | 内径0.13m×高さ8.0m(加圧蒸気加熱)        |
| (3) 固液分離器 | 遠心分離方式;処理量20リットル/h            |
| (4) 電気分解槽 | イオン交換膜;某社製市販品(ジビニルベンゼンスチレン主体) |

陽イオン交換膜:Na(ナトリウム)置換型

陰イオン交換膜:Cl(塩素)置換型

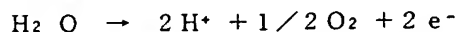
交換膜面積:陽イオン、陰イオン共 0.2m<sup>2</sup>

【0019】以下に一実施例の運転状態の一例を示す。

- |           |                                       |
|-----------|---------------------------------------|
| (1) 排ガス性状 | 流量 ; 200m <sup>3</sup> N/h(dry)       |
|           | 組成 ; CO <sub>2</sub> : 14.5vol%(dry)  |
|           | SO <sub>2</sub> : 800ppm(dry)         |
|           | O <sub>2</sub> : 4.5vol%(dry)         |
| (2) 吸収塔   | 循環流量 ; 3.0m <sup>3</sup> /h           |
|           | 温度 ; 55℃                              |
|           | 圧力 ; 大気圧                              |
|           | カリウム濃度 ; 2.0kgmol/m <sup>3</sup>      |
|           | ジエタノールアミン濃度 ; 0.1kgmol/m <sup>3</sup> |
| (3) 放散塔   | 供給流量 ; 3.0m <sup>3</sup> /h           |
|           | 温度 ; 55℃                              |
|           | 圧力 ; 大気圧                              |
| (4) 電気分解槽 | 供給流量 ; 30リットル/h                       |
|           | 電流密度 ; 1800A/m <sup>2</sup>           |

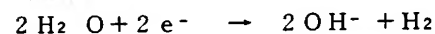
れる。電気分解槽12は中間室、陽極室、および陰極室からなり、中間室と陽極室は陰イオン交換膜で、中間室と陰極室は陽イオン交換膜で区切られている。電気分解のための陽極および陰極はそれぞれ陽極室および陰極室に設置され直流電流が流れている。電気分解槽12では以下の電気化学反応により水酸化カリウムと硫酸が生成する。

(陽極)



中間室より硫酸イオンが陽極室へ透過し、硫酸となる。

(陰極)



中間室よりカリウムイオンが陰極室へ透過し、水酸化カリウムとなる。

【0016】陰極室で生成した水酸化カリウム13は吸収塔2へ戻される。一方、陽極室からは硫酸14が回収される。

【0017】また、上記以外にカリウム再生工程として分離された硫酸カリウムを炭酸カリウムおよび/または水酸化カリウムと反応させ、石膏を回収するとともに、カリウムを再生する方法も可能である。

【0018】

【実施例】以下、炭酸カリウムを含有する吸収液に例えばアミン系二酸化炭素吸収剤の一種であるジエタノールアミンを添加した場合の一実施例をあげ、そこに使用される装置の諸元を示す。

## 過電圧

上記の装置および運転状態において、排ガスからの二酸化炭素の除去率は45%以上であり、かつ硫黄酸化物の除去率は99%以上であった。

【0020】さらに、ジエタノールアミン濃度を0.3 kg mol/m<sup>3</sup>とした場合は排ガスからの二酸化炭素除去率は70%以上であり、かつ硫黄酸化物の除去率は99%以上であった。

【0021】また、電気分解槽から1.0 mol/リットルの水酸化カリウムが15リットル/h、0.5 mol/リットルの硫酸が15リットル/hで回収できた。回収した水酸化カリウムは吸収塔あるいは放散塔へ供給し、吸収剤として再利用できた。また、硫酸は炭酸カルシウムで中和し、石膏として回収した。しかし、ここで回収される硫酸は純度が高いため、場合によっては排水処理のpH調整などにも使用可能である。

【0022】（比較例）炭酸カリウムを含有する吸収液にアミン系二酸化炭素吸収剤を添加せず、装置およびその他の運転状態は実施例と同一の条件で運転した場合、排ガスからの硫黄酸化物の除去率は99%以上であった。

【0023】また、電気分解槽から1.0 mol/リットルの水酸化カリウムが15リットル/h、0.5 mol

; 8V

1/リットルの硫酸が15リットル/hで回収できた。回収した水酸化カリウムは吸収塔あるいは放散塔へ供給し、吸収剤として再利用できた。また、硫酸は炭酸カルシウムで中和し、石膏として回収した。しかし、ここで回収される硫酸は純度が高いため、場合によっては排水処理のpH調整などにも使用可能である。

【0024】一方、排ガスからの二酸化炭素の除去率は25%であり実施例の場合と比較して著しく低かった。

【0025】

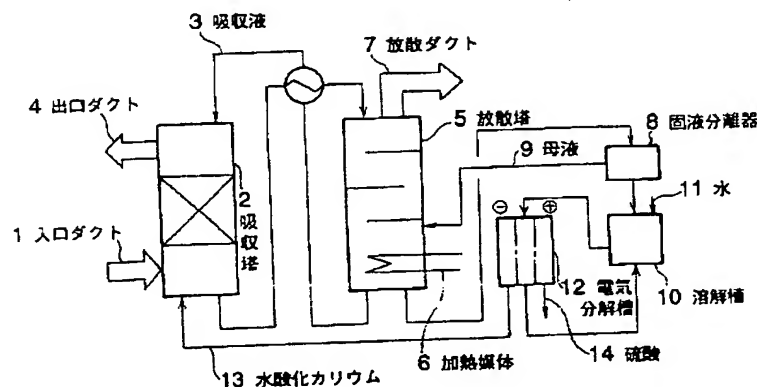
【発明の効果】以上、実施例で具体的に説明したように、本発明は硫黄酸化物が共存しても安定な炭酸カリウムを吸収剤として用い、カリウムの損失を抑制するため、硫黄酸化物のカリウム塩を分離して、このカリウム塩よりカリウムを再生し、硫酸あるいは石膏を回収する方法において、二酸化炭素の吸収を促進させるため、炭酸カリウムを含有する吸収液に促進剤としてアミン系二酸化炭素吸収剤を添加する方法であり、従来産業上実用化されていなかった硫黄酸化物と二酸化炭素の同時除去を可能とした。

【図面の簡単な説明】

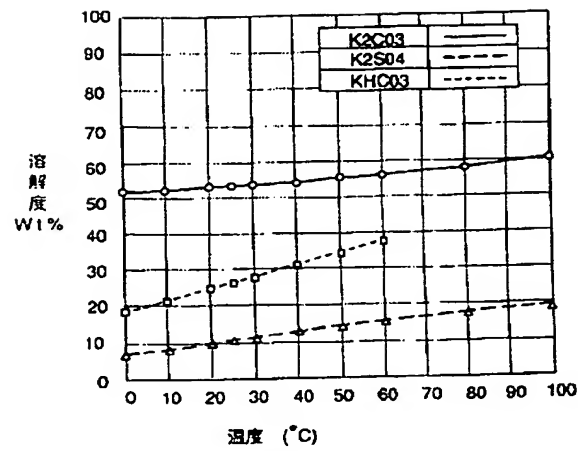
【図1】本発明の一実施態様の系統図。

【図2】本発明における塩の溶解度を示す図表。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 高品 徹

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

BEST AVAILABLE COPY